

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. November 2004 (25.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/101486 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/09,
51/41, 53/02, 53/06(DE). ADAMI, Christoph [DE/DE]; Bischofsgasse 6,
69469 Weinheim (DE). KARL, Jörn [DE/DE]; Sauer-
bruchstr. 22, 67063 Ludwigshafen (DE). LENZ, Robert
[DE/DE]; Neue Str. 13, 67126 Hochdorf-Assenheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005214

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Mai 2004 (14.05.2004)(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

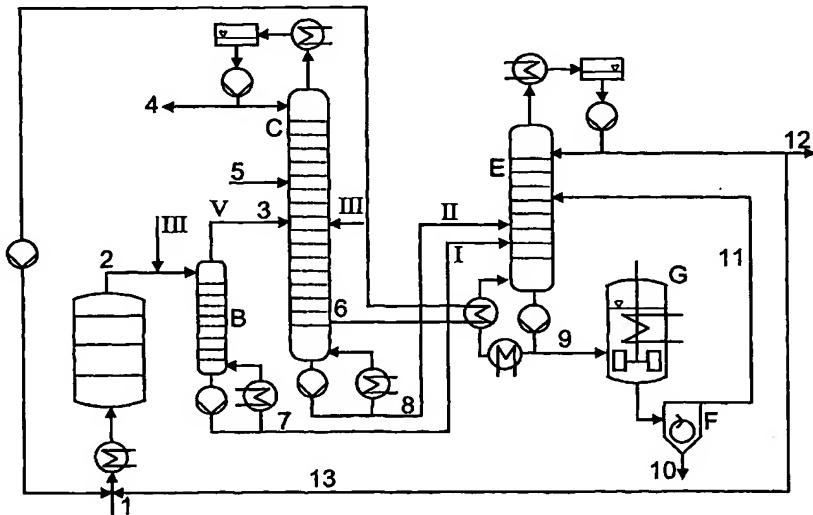
(30) Angaben zur Priorität:
103 21 733.9 14. Mai 2003 (14.05.2003) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAUK, Alexander
[DE/DE]; Schnabelbrunnengasse 26, 67071 Ludwigshafen*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FORMIC ACID FORMIATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMEISENSAUREN FORMIATEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing formic acid formiates consisting in supplying a formic acid-containing fluid flow (I) and a metal formate-containing fluid flow (II) and in mixing the fluid flow (I) and the fluid flow (II) in order to obtain corresponding formic acid formiate. Said invention is characterised in that a fluid flow (III) containing metallic formate components, metal methanolate, methanol and formic acid methylester (MeFo) at a ratio > 0.1 mass % is inserted into the fluid flow (I) or the precursor thereof, into the fluid flow (II) or the precursor thereof or into a mixture which is formed by the fluid flows (I) and (II). Said fluid flow (III) is obtained by a method for producing MeFo by carbonylating methanol in a reactor at a pressure up to 50 MPa absolutes in the presence of metal methanolate which used as homogenous catalyst.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/101486 A1



(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein Verfahren zur Herstellung von ameisensauren Formiaten vorgeschlagen, wonach man- einen flüssigen Strom I, enthaltend Ameisensäure und- einen flüssigen Strom II, enthaltend ein Metallformiat, bereitstellt und den flüssigen Strom I mit dem flüssigen Strom II unter Erhalt des entsprechenden ameisensauren Formiats vermischt, dadurch gekennzeichnet, dass man dem flüssigen Strom I oder einem Vorläufer hiervon, dem flüssigen Strom II oder einem Vorläufer hiervon oder dem Gemisch der flüssigen Ströme I und II einen flüssigen Strom III, enthaltend die nachfolgenden Komponenten mit Anteilen von jeweils > 0,1 Gew.-%:- Metallformiat,- Metallmethanolat,- Methanol und- Ameisensäuremethylester (MeFo),zuführt, der in einem Verfahren zur Herstellung von MeFo durch Carbonylierung von Methanol in einem Reaktor bei einem Druck bis 50 MPa abs in Gegenwart eines Metallmethanolats als homogenem Katalysator anfällt.

5

Verfahren zur Herstellung von ameisensauren Formiaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ameisensauren Formiaten sowie
10 die Verwendung der danach hergestellten ameisensauren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und/oder tierischen Stoffen, zur Behandlung von Bioabfällen sowie als Additiv in der Tierernährung oder als Wachstumsförderer für Tiere.

Ameisensaure Formiate besitzen eine antimikrobielle Wirkung und werden beispielsweise
15 zur Konservierung sowie zur Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, wie etwa von Gräsern, landwirtschaftlichen Produkten oder Fleisch, zur Behandlung von Bioabfällen oder als Additiv zur Tierernährung eingesetzt.

Ameisensaure Formiate und Herstellmethoden für diese sind seit langem bekannt. So ist in
20 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Nummer 21, Seiten 816 bis 819, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1928 sowie Nummer 22, Seiten 919 bis 921, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1937 die Darstellung von Natriumdiformiat sowie von Kaliumdiformiat durch Lösen von Natriumformiat sowie von Kaliumformiat in Ameisensäure beschrieben. Durch Temperaturerniedrigung beziehungsweise durch
25 Abdampfen überschüssiger Ameisensäure sind die kristallinen Diformiate zugänglich.

DE 424 017 beschreibt die Herstellung von ameisensauren Natriumformiaten mit verschiedenem Säuregehalt durch Einbringen von Natriumformiat in wässrige Ameisensäure in entsprechendem Molverhältnis.

30

Aus DE-A 198 43 697.1 ist ein Verfahren bekannt, dass die Herstellung von ameisensauren Formiaten in industriellem Maßstab in hoher Raumzeitausbeute, bei großer Flexibilität bezüglich der Zusammensetzung und unter Einsatz gut zugänglicher Rohstoffe ermöglicht und eine einfache Verfahrensgestaltung mit niedrigen Investitionskosten und niedrigem Energiebedarf erlaubt. Das Verfahren geht aus von Ameisensäuremethylester, im Folgenden abgekürzt als MeFo bezeichnet. Durch partielle Hydrolyse von MeFo wird ein Ameisensäure enthaltender Strom gewonnen und der nicht hydrolisierte Anteil an

MeFo wird durch Verseifung zum entsprechenden Metallformiat umgesetzt. Durch Vermischung des Ameisensäure und des Metallformiat enthaltenden Stromes wird das ameisensaure Formiat erhalten. Alternativ ist es auch möglich, entsprechend dem Verfahren der DE-A 102 37 380.9 den Metallformiat enthaltenden Strom anders als durch
5 Verseifung von MeFo zur Verfügung zu stellen, insbesondere durch Carbonylierung eines Metallhydroxids in Gegenwart von Methanol.

MeFo ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Ameisensäure und wird technisch durch kontinuierliche Carbonylierung von Methanol in der Flüssigphase in
10 Gegenwart von Natrium- oder Kaliummethylat als Katalysator bei Temperaturen im Bereich von etwa 50 bis 150°C gewonnen (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "FORMIC ACID – Production"). Bei der Reaktion handelt es sich um eine homogen katalysierte Gleichgewichtsreaktion, bei der mit zunehmenden Kohlenmonoxid-Partialdruck und sinkender Temperatur das
15 Gleichgewicht in Richtung MeFo verschoben wird. Die bekannten Verfahren werden bei einem Druck von bis zu 30 MPa abs und einer Temperatur von 50 bis 150°C betrieben.

Bei der genannten Herstellung von MeFo treten insbesondere zwei unerwünschte Nebenreaktionen auf, welche bei dem kontinuierlich betriebenen Verfahren zu
20 schwerwiegenden Problemen führen können. Beide Nebenreaktionen führen zur Bildung von Alkalimetallformiat. So reagiert das eingesetzte Alkalimetallmethylat mit gegebenenfalls eingebrachten Spuren von Wasser in einer Hydrolysereaktion zu Alkalimetallformiat und Methanol. Des Weiteren reagiert das eingesetzte Alkalimetallmethylat auch mit vorhandenem MeFo unter Bildung von Alkalimetallformiat und Dimethylether. Das Alkalimetallformiat kann dann aufgrund seiner unzureichenden Löslichkeit im Reaktionsmedium zu Ablagerungen in den Apparaten und Rohrleitungen bis hin zur Verstopfung von Rohren und Ventilen führen. Die Gefahr des Salzausfalls ist bei einem hohen Methanolumsatz und somit einer hohen Konzentration an MeFo besonders hoch und kann daher prinzipiell durch Einstellung eines Teilumsatzes unter
25 Sicherstellung einer niedrigen Konzentration an MeFo verringert werden. Dem gegenüber steht jedoch das Bestreben, eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu erzielen und somit eher eine hohe Konzentration an MeFo einzustellen.

In der Literatur werden eine Vielzahl an Verfahren und Verfahrensvarianten diskutiert,
35 welche sich durch verschiedene Maßnahmen zur Verringerung der Tendenz zur Bildung von Ablagerungen unterscheiden.

So beschreibt die DE-Patentschrift 926 785 ein bei 30 MPa arbeitendes Hochdruckverfahren, bei dem zur Reduzierung der Salzabscheidung nur eine geringe Katalysatorkonzentration von 0,25 Gew.-% Natrium (entsprechend 0,59 Gew.-%

5 Natriummethylat) eingesetzt wird. Zudem wird der Reaktorinhalt kontinuierlich gerührt, um die abgeschiedenen Salzmengen in der Schwebe zu halten. Der flüssige Rektoraustausch, welcher etwa 90% MeFo enthält, wird entspannt und destillativ aufgearbeitet.

10 Die DE-Auslegeschrift 1 046 602 beschreibt ein kontinuierliches, zweistufiges Verfahren in Gegenwart von 0,5 bis 5 Gew.-% Alkalimetallmethylat bei einem Druck von 5 bis 30 MPa. Durch Sicherstellung einer turbulenten Strömung im Reaktor sollen Ablagerung verhindert werden. Der Gesamtumsatz an Methanol beträgt etwa 90%. Der flüssige Rektoraustausch wird entspannt und destillativ aufgearbeitet.

15 20 Die DE-Auslegeschrift 1 147 214 beschreibt ein bei 15 bis 20 MPa arbeitendes Hochdruckverfahren, bei dem die Umsetzung in Gegenwart von 0,12 bis 0,3 Mol-% Alkalimetallmethylat in mindestens zwei aufeinander folgenden, durch abnehmende Temperaturen gekennzeichneten Reaktionszonen erfolgt und das Kohlenmonoxid dem Reaktor in mindestens zwei Teilströmen in verschiedener Höhe zugeführt wird. Durch kurzfristige, wiederkehrende Änderungen der Kohlenmonoxid-Mengenverhältnisse soll das Festsetzen der salzartigen Niederschläge verhindert werden. Der Gesamtumsatz an Methanol beträgt bis zu 97%. Der flüssige Rektoraustausch wird entspannt und destillativ aufgearbeitet.

25 WO 96/26178 beschreibt ein Hochdruckverfahren, bei dem die Umsetzung in Gegenwart von 0,05 bis 0,2 Gew.-% Alkalimetallmethylat bei einem Druck von 21 bis 25 MPa erfolgt. Durch eine gute Dispergierung des Kohlenmonoxids, beispielsweise durch eine Strahldüse, kann trotz der geringen Katalysatorkonzentration ein ausreichend hoher Umsatz erreicht 30 werden. So beträgt die Konzentration an MeFo im Rektoraustausch bis zu 97 Gew.-%. Der flüssige Rektoraustausch wird entspannt und destillativ aufgearbeitet.

DE-A 2 243 811 beschreibt ein Verfahren, bei dem die Umsetzung in Gegenwart von 0,4 bis 1,5 Gew.-% Alkalimetallmethylat in Gegenstromfahrweise bei einem Druck von 4 bis 35 30 MPa erfolgt und welches mehrere hintereinander geschaltete Reaktionszonen aufweist. Als bevorzugte Apparate sind insbesondere Kolonnen mit gefluteten Böden genannt. Das

im Kolonnensumpf anfallende Reaktionsgemisch enthält 20 bis 70 Gew.-% MeFo und wird nach der Entspannung destillativ aufgearbeitet.

EP-A 0 617 003 beschreibt ein Verfahren, bei dem die Umsetzung in Gegenwart von 0,4

5 bis 1,5 Gew.-% Alkalimetallmethylyat bei einem Druck von 1 bis 30 MPa erfolgt. Zunächst werden in einer Mischzone die Reaktanden zusammengeführt und zumindest teilweise umgesetzt. Die erhaltene Reaktionslösung wird abschließend mit Kohlenmonoxid gesättigt und einer Nachreaktionszone ohne Zufuhr weiterer Edukte zugeführt. Der flüssige Reaktoraustrag wird entspannt und destillativ aufgearbeitet.

10

WO 01/07392 beschreibt ein Verfahren, bei dem die Umsetzung in Gegenwart von 0,05 bis 0,5 Gew.-% Alkalimetallmethylyat bei einem Kohlenmonoxiddruck von 9 bis 18 MPa erfolgt. Der flüssige Reaktoraustrag, welcher etwa 60 bis 95 Gew.-% MeFo enthält, wird zur Abtrennung des MeFos einer Destillationskolonne zugeführt. Der verbleibende katalysator- und methanolhaltige Sumpfstrom wird wieder rückgeführt, wobei einem Teilstrom davon über eine Entsalzungsvorrichtung Restkatalysator und Katalysator-Abbauprodukte entzogen werden. In den Ausführungsbeispielen wurden Raum-Zeit-Ausbeuten im Bereich von 370 bis 880 g/l·h MeFo erreicht.

20

US 4,661,624 beschreibt ein zweistufiges Verfahren mit Rückführung der katalysatorhaltigen, methanolischen Lösung. Die Umsetzung erfolgt bei einem Druck von 0,48 bis 6,9 MPa (70 bis 1000 psia) und einer Konzentration an Alkalimetallmethylyat von 1 bis 8 Mol-% (entsprechend 1,7 bis 13,5 Gew.-% Natriummethylyat). In der zweiten Stufe wird in Gegenstromfahrweise weiteres Methanol zugeführt, um das restliche Kohlenmonoxid umzusetzen. Das Verfahren wird bei einem außerordentlich niedrigem Umsatz betrieben, so dass der flüssige Reaktoraustrag nur etwa 2 bis 20 Mol-% an MeFo enthält. Er wird zur Abtrennung des MeFos einer Destillationskolonne zugeführt. Der verbleibende katalysator- und methanolhaltige Sumpfstrom wird wieder rückgeführt. Die somit sehr hohe Konzentration an Methanol im Reaktionsgemisch wirkt einer Abscheidung salzartiger Ablagerungen entgegen. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch der damit verbundene hohe Energieaufwand zur destillativen Abtrennung des MeFos und die Handhabung großer Mengenströme infolge der hohen Verdünnung, so dass sich insgesamt eine ungünstige Energiebilanz für den Gesamtprozess ergibt. Ferner sind zur Aufrechterhaltung der erforderlichen hohen Katalysatorkonzentration laufend große Mengen an Frischkatalysator zuzuführen.

Aus US 4,216,339 ist ein Verfahren bekannt, bei dem die Umsetzung in Gegenwart von 0,2 bis 4 Gew.-% Alkalimetallmethyatl bei einem Druck von 2 bis 11 MPa erfolgt und bei dem das zugeführte Kohlenmonoxid über eine selbstansaugende Strahldüse, welche durch einen ausreichend hohen Kreislaufstrom betrieben wird, in das flüssige Reaktionsgemisch dispergiert wird. Entsprechend der zugeführten Menge der Edukte wird eine entsprechende Menge an Reaktionsgemisch kontinuierlich aus dem flüssigen Kreislaufstrom entnommen und nach der Entspannung destillativ aufgearbeitet. In Beispiel 2 wurde bei einem Druck von 4,4 MPa im Reaktionsgemisch eine Konzentration an MeFo von 51 Gew.-% erhalten. Auch bei diesem Verfahren ist der hohe Energieaufwand zur destillativen Abtrennung des MeFos aus dem Reaktionsgemisch infolge der hohen Verdünnung von Nachteil. Ferner ist ein großer Mengenstrom des Reaktionsgemisches kontinuierlich umzupumpen. Insgesamt ergibt sich daher eine ungünstige Energiebilanz für den Gesamtprozess.

Die DE-Patentschrift 863 046 beschreibt ein kontinuierlich arbeitendes Niederdruckverfahren, bei dem Methanol und 1 bis 2 Gew.-% Natrium (entsprechend 2,3 bis 4,7 Gew.-% Natriummethylat) in einer mit Füllkörpern bestückten Blasensäule von oben nach unten und Kohlenmonoxid im Gegenstrom von unten nach oben zugeführt und bei einem Druck von etwa 2,5 bis 3,0 MPa (25 bis 30 Atmosphären) umgesetzt werden. Das Reaktionsgemisch wird am Boden des Reaktors kontinuierlich entnommen und zur destillativen Aufarbeitung geführt. Das am Kopf des Reaktors entnommene Gas wird durch einen Kühler geleitet, in einem Abscheider von mitgeföhrtem MeFo befreit und zur Sicherstellung eines ausreichend hohen Begasungsstroms, vermischt mit frischem Kohlenmonoxid, dem Reaktor rückgeführt. Das aus der Gasphase im Abscheider kondensierte MeFo wird ebenfalls der destillativen Aufarbeitung zugeführt. Druck und Temperatur sind derart einzustellen, dass der Katalysator und dessen Abbauprodukte in Lösung gehalten werden.

Ein gegenüber DE 863 046 verbessertes Verfahren ist in der DE-B 880 588 beschrieben. Bei diesem verbesserten Niederdruckverfahren werden Methanol und 1,6 bis 2,5 Gew.-% Natrium (entsprechend 3,8 bis 5,9 Gew.-% Natriummethylat) in einer mit Füllkörpern bestückten Blasensäule mit Kohlenmonoxid im Gleichstrom von unten nach oben zugeführt und bei einem Druck von bis zu 3,0 MPa (bis zu 30 Atmosphären) umgesetzt. Aus einem am Reaktorkopf befindlichen Gasdom wird flüssiges Reaktionsgemisch entnommen und über einen Umwälzpumpe wieder dem Reaktorboden zugeführt. Am oberen Ende des Gasdoms wird die gasförmige Phase entnommen, durch einen Kühler geleitet, anschließend in einem Abscheider von mitgeföhrtem MeFo befreit und zur

Sicherstellung eines ausreichend hohen Begasungsstroms, vermischt mit frischem Kohlenmonoxid, dem Reaktor rückgeführt. Im Gegensatz zu dem in DE 863 046 beschriebenen Verfahren wird das gesamte MeFo über die Gasphase entnommen und nach der Kondensation der destillativen Aufarbeitung zugeführt.

5

Aus dem in DE 880 588 enthaltenen Beispiel geht hervor, dass unter Verwendung des 770 L-Reaktors (8 m Länge und 35 cm lichte Weite) bei 3,0 MPa und 85 bis 88°C im Dauerbetrieb 3,1 kg MeFo pro Stunde erhalten werden konnten. Dies entspricht einer Raum-Zeit-Ausbeute von lediglich 4 g/l·h MeFo. Die MeFo-Konzentration im

10 kondensierten Rohaustrag betrug etwa 60 Gew.-% (38 bis 40 Gew.-% Methanol). Aus der Menge an umgewälztem Gas von 206 cm³/s, gerechnet unter Reaktionsbedingungen (entsprechend 17 m³ bei 0°C und 0,1 MPa), und dem Reaktorquerschnitt von 962 cm² ergibt sich eine Gasleerrohrgeschwindigkeit von etwa 0,21 cm/s.

15 Die DE-A 102 17 528.4 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von MeFo durch Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid bei einem Druck von 0,5 bis 10 MPa absolut und einer Temperatur von 50 bis 150°C in Gegenwart eines Metallalkoholats als Katalysator in einem Reaktor, bei dem man dem Reaktor einen Gasstrom entnimmt, aus diesem Gasstrom mitgeführtes MeFo durch Kondensation abtrennt und den verbleibenden
20 Gasstrom vollständig oder teilweise als Kreisgasstrom zum Reaktor rückführt, wobei man in mindestens einem Bereich des Reaktors, in dem das Gas im wesentlichen in eine Richtung strömt, eine mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit von 1 bis 20 cm/s einstellt. Dieses Verfahren ist besonders vorteilhaft bezüglich der Investitions- und Energiekosten, des Verbrauchs an Katalysator sowie der Raum-Zeit-Ausbeute an MeFo, die 100 g/l · h ist.

25

In allen vorstehend beschriebenen Verfahren zur Herstellung von MeFo bildet sich als unerwünschtes Nebenprodukt, durch Hydrolyse des eingesetzten Katalysators sowie durch Reaktion desselben mit dem Wertprodukt MeFo das entsprechende Metallformiat. Die Nachteile der Metallformiatbildung, insbesondere die Bildung von Ablagerungen in den
30 Apparaten und der Verlust an Wertprodukt sind eingangs bereits dargelegt.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, das im Verfahren zur MeFo-Herstellung unerwünschte Nebenprodukt Metallformiat durch Kopplung in einem Verfahren zur Herstellung von ameisensauren Formiaten zu verwerten. Durch die erfindungsgemäße
35 Nutzung eines Kopplungsstromes aus dem MeFo-Verfahren in der Synthese von

ameisensauren Formiaten werden insbesondere Entsorgungskosten im MeFo-Verfahren sowie Stoffkosten im Verfahren zur Herstellung von ameisensauren Formiaten reduziert.

Die Lösung besteht in einem Verfahren zur Herstellung von ameisensauren Formiaten,

5 wonach man

- einen flüssigen Strom I, enthaltend Ameisensäure und
- einen flüssigen Strom II, enthaltend ein Metallformiat,

10 bereitstellt und

den flüssigen Strom I mit dem flüssigen Strom II unter Erhalt des entsprechenden ameisensauren Formiats vermischt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man dem flüssigen Strom I oder einem Vorläufer hiervon, dem flüssigen Strom II oder einem 15 Vorläufer hiervon oder dem Gemisch der flüssigen Ströme I und II einen flüssigen Strom III, enthaltend die nachfolgenden Komponenten mit Anteilen von jeweils > 0,1 Gew.-%:

- Metallformiat,
- Metallmethanolat,
- 20 - Methanol und
- Ameisensäuremethylester (MeFo),

zuführt, der in einem Verfahren zur Herstellung von MeFo durch Reaktion von Methanol mit Kohlenmonoxid, das mit einem trockenlaufenden Kompressor verdichtet wird, in 25 einem Reaktor in Gegenwart eines Metallmethanolats als homogenem Katalysator, mit

- Entnahme des Reaktionsgemisches als Gasstrom im oberen Bereich des Reaktors und
- Entnahme eines flüssigen Seitenstroms aus dem Reaktor als Strom III oder mit
- 30 - Entnahme des Reaktionsgemisches als flüssiger Strom IV, durch
- Abtrennung von MeFo und Methanol aus Strom IV, anfällt.

Es wurde somit gefunden, dass ein Kopplungsstrom aus dem Verfahren zur Herstellung von MeFo unter den oben definierten Voraussetzungen verwertet werden kann, d.h.:

Die Carbonylierungsreaktion des Methanols muss unter Einsatz eines trockenlaufenden Kompressors zur Verdichtung des Kohlenmonoxids durchgeführt worden sein, um Ölverschmutzungen durch den Einsatz eines ölgeschmierten Verdichters auszuschließen.

5 Als Katalysator für die Carbonylierung muss ein Metallmethanolat eingesetzt worden sein, um zu vermeiden, dass verfahrensfremde Stoffe über den Kopplungsstrom in das Verfahren zur Herstellung von ameisensauren Formiaten eingetragen werden.

10 Unter den obigen Voraussetzungen enthält der Kopplungsstrom aus dem Verfahren zur Herstellung von MeFo, vorstehend als flüssiger Strom III bezeichnet, ausschließlich Stoffe, die bereits im Verfahren zur Herstellung von ameisensauren Formiaten vorhanden sind.

15 Der Einsatz von trockenlaufenden Kompressoren zur Verdichtung von Kohlenmonoxid ist im allgemeinen bei Verfahren zur Herstellung von MeFo möglich, die bei Drücken bis etwa 50 bar absolut arbeiten.

20 Darüber hinaus soll als Kopplungsstrom nicht der Gesamtstrom des Reaktionsgemisches aus der MeFo-Herstellung eingesetzt werden, sondern ein Strom, der dem gegenüber bezüglich des Anteils an Metallformiat aufkonzentriert ist.

25 In Verfahren zur Herstellung von MeFo mit Entnahme des Reaktionsgemisches des Gasstroms im oberen Bereich des Reaktors fällt ein derartiger Kopplungsstrom als flüssiger Seitenstrom aus dem Reaktor an.

30 25 In Verfahren zur Herstellung von MeFo mit Entnahme des Reaktionsgemisches als flüssiger Strom IV wird ein geeigneter Kopplungsstrom (flüssiger Strom III) durch Abtrennung von MeFo und Methanol aus Strom IV gewonnen.

35 Die genannte Abtrennung von MeFo und Methanol aus dem flüssigen Strom IV kann bevorzugt destillativ in einer Kolonne durch direkte Einleitung von Wasserdampf durchgeführt werden.

35 Vorteilhaft stellt man als ameisensaures Formiat ameisensaures Kaliumformiat, ameisensaures Natriumformiat, ameisensaures Kalziumformiat oder Gemische hiervon her, Kaliumdiformiat, Natriumdiformiat, Natriumtetraformiat oder deren Gemische.

- 9 -

Bevorzugt gewinnt man den flüssigen Strom III als Seitenstrom aus seinem Reaktor, worin man MeFo durch Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid bei einem Druck von 0,5 bis 10 MPa absolut und einer Temperatur von 50 bis 150°C herstellt, bei dem man dem Reaktor auf dem oberen Bereich desselben einen Gasstrom entnimmt, aus dem Gasstrom

5 mitgeführtes MeFo durch Kondensation abtrennt und den verbleibenden Gasstrom vollständig oder teilweise als Kreisgasstrom zum Reaktor zurückführt, wobei man in mindestens einem Bereich des Reaktors, in dem das Gas im wesentlichen in eine Richtung strömt, eine mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit von mindestens 1 bis 20 cm/s, bevorzugt von mindestens 3 bis 10 cm/s, einstellt.

10

Ein derartiges Verfahren ist in der DE-A 102 17 528.4 beschrieben, deren Offenbarungsgehalt hiermit voll umfänglich in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird.

15

Bevorzugt setzt man das Metallmethanolat als homogenen Katalysator in der Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid in einer Konzentration von 0,01 bis 2 mol/kg flüssiges Reaktionsgemisch ein, wobei man als Metallmethanolat vorzugsweise Kaliummethanolat wählt.

20

Die Carbonylierung von Methanol zu MeFo führt man bevorzugt bei einem Druck von 2 bis 4 MPa absolut und einer Temperatur von 60 bis 85°C durch.

25

Ein bevorzugtes molares Verhältnis aus der Gesamtmenge des dem Reaktor zugeführten Methanols und der Menge an frisch zugeführtem Kohlenmonoxid stellt man im Bereich von 1,4 bis 3,3 zu 1, bevorzugt zu von 2 zu 1, ein.

30

Bevorzugt setzt man als Reaktor für die Herstellung von MeFo eine Blasensäule ein und betreibt dieselbe in Bezug auf die Zuführung des Methanols enthaltenden Flüssigkeitsstromes und des Kohlenmonoxid enthaltenen Gasstromes in Gleichstromfahrweise.

Alternativ ist es möglich, als Reaktor für die Herstellung von MeFo einen kaskadierten Reaktor einzusetzen und bevorzugt die oberste Zone des kaskadierten Reaktors bei einer Temperatur von 80 bis 150°C zu betreiben.

35

In einer vorteilhaften Verfahrensvariante kann man den aus dem Reaktor entnommenen Gasstrom in einer Verstärkungskolonne in einem MeFo enthaltenen Sumpfstrom und einen Kohlenmonoxid und MeFo enthaltenen Kopfstrom auftrennen, aus dem Kopfstrom mitgeführtes MeFo durch Kondensation abtrennen und den verbleibenden Gasstrom 5 vollständig oder teilweise als Kreisgasstrom zum Reaktor zurückführen.

Die Verfahren zur Herstellung von ameisensauren Formiaten, in denen der flüssige Strom III aus der Herstellung von MeFo verwertet wird, sind grundsätzlich nicht eingeschränkt.

10 Generell sind hierzu alle Verfahren geeignet, wonach man einen flüssigen Strom I, enthaltend Ameisensäure und einen flüssigen Strom II, enthaltend ein Metallformiat bereitstellt und den flüssigen Strom I mit dem flüssigen Strom II und Erhalt des entsprechenden ameisensauren Formiats vermischt.

15 Bevorzugt sind Verfahren zur Herstellung von ameisensauren Formiaten, wonach man den flüssigen Strom I ausgehend von MeFo erhält, wobei man

(a) MeFo partiell hydrolysiert und
(b) das Reaktionsgemisch der partiellen Hydrolyse aus der Verfahrensstufe (a)
20 destillativ in einen leichter siedenden Strom V, umfassend MeFo und Methanol und den schwerer siedenden Strom I, umfassend Ameisensäure und Wasser, auftrennt.

Derartige Verfahren sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE-A 102 37 379.5 und
25 DE-A 102 37 380.9 bekannt, deren Offenbarungsgehalt hiermit voll umfänglich in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird.

Als ameisensaure Formiate sind Verbindungen und Gemische zu verstehen, welche Formiat-Anionen (HCOO^-), Kationen (M^{x+}) und Ameisensäure (HCOOH) enthalten. Sie 30 können zusammen in Form eines Feststoffs oder einer Flüssigkeit vorliegen und gegebenenfalls noch weitere Komponenten, wie beispielsweise weitere Salze, Zusatzstoffe oder Lösungsmittel wie etwa Wasser, enthalten. Im Allgemeinen können die ameisensauren Formiate wiedergegeben werden durch die allgemeine Formel

35 $\text{HCOO}^-\text{M}^{x+}_{1/x} * y \text{HCOOH} \quad (\text{I}),$

in der M für ein ein- oder mehrwertiges, anorganisches oder organisches Kation steht, x eine positive ganze Zahl ist und die Ladung des Kations angibt und y den molaren Anteil an Ameisensäure bezogen auf das Formiat-Anion wiedergibt. Der molare Anteil an Ameisensäure bezogen auf das Formiat-Anion y liegt im Allgemeinen bei 0,01 bis 100, 5 bevorzugt bei 0,05 bis 20, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 5 und insbesondere bei 0,9 bis 3,1.

Die Natur des anorganischen oder organischen Kations M^{x+} ist prinzipiell unerheblich, sofern dieses unter den Bedingungen, unter denen das ameisensaure Formiat gehandhabt 10 werden soll, stabil ist. Darunter ist beispielsweise auch die Stabilität gegenüber dem reduzierend wirkendem Formiat-Anion zu verstehen. Als mögliche anorganische Kationen seien die ein- und/oder mehrwertigen Metallkationen der Metalle aus der Gruppe 1 bis 14 des Periodensystems, wie beispielsweise Lithium (Li^+), Natrium (Na^+), Kalium (K^+), Cäsium (Cs^+), Magnesium (Mg^{2+}), Kalzium (Ca^{2+}), Strontium (Sr^{2+}) und Barium (Ba^{2+}), 15 bevorzugt Natrium (Na^+), Kalium (K^+), Cäsium (Cs^+) und Kalzium (Ca^{2+}) genannt. Als mögliche organische Kationen seien unsubstituiertes Ammonium (NH_4^+) und durch ein oder mehrere Kohlenstoff enthaltende Reste, welche gegebenenfalls auch miteinander verbunden sein können, substituiertes Ammonium, wie beispielsweise Methylammonium, Dimethylammonium, Trimethylammonium, Ethylammonium, Diethylammonium, 20 Triethylammonium, Pyrrolidinium, N-Methylpyrrolidinium, Piperidinium, N-Methylpiperidinium oder Pyridinium genannt.

Unter einem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest ist ein unsubstituierter oder substituierter, aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest mit 1 bis 30 25 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieser Rest kann ein oder mehrere Heteroatome, wie etwa Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten, beispielsweise -O-, -S-, -NR-, -CO-, -N=, -PR- und/oder -PR₂ und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen, welche beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und/oder Halogen enthalten, substituiert sein, wie beispielsweise durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder eine 30 Cyanogruppe (bei dem Rest R handelt es sich hierbei ebenfalls um einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest). Bei dem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest kann es sich um einen einwertigen oder auch mehrwertigen, beispielsweise zwei- oder dreiwertigen Rest handeln.

35 Im Folgenden sind die einzelnen Verfahrensstufen näher erläutert:

Bereitstellung des flüssigen Stromes I**Verfahrensstufe (a)**

In der Verfahrensstufe (a) wird MeFo mit Wasser partiell zu Ameisensäure und Methanol

5 hydrolysiert. Unter partiell ist zu verstehen, dass nur ein Teil des zugeführten MeFos hydrolysiert wird.

In der Verfahrensstufe (a) können an sich die bekannten Verfahren zur Hydrolyse von MeFo eingesetzt werden. Eine allgemeine Übersicht über bekannte und technisch relevante

10 Verfahren zur Hydrolyse ist beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "FORMIC ACID, Production" gegeben. Weitere geeignete Hydrolyseverfahren sind beispielsweise auch in EP-A 0 005 998 und EP-A 0 017 866 beschrieben.

15 Die Hydrolyse wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 80 bis 150°C und einem Druck von 0,5 bis 2,0 MPa abs durchgeführt. Als Reaktionsapparate können prinzipiell alle Reaktionsapparate eingesetzt werden, welche für Umsetzungen in der Flüssigphase geeignet sind. Als Beispiele seien Rührkessel und Strahlschlaufenreaktor genannt. Bevorzugt ist der Einsatz eines kaskadierten Reaktors.

20 Im Allgemeinen ist es vorteilhaft, die Hydrolyse in Gegenwart eines sauren Katalysators durchzuführen, da dieser die Hydrolysegeschwindigkeit signifikant erhöht. Als saure Katalysatoren können dabei die gebildete Ameisensäure oder zusätzliche Katalysatoren eingesetzt werden. Die zusätzlichen Katalysatoren können homogener oder heterogener Natur sein. Als Beispiele heterogener Katalysatoren seien saure Ionenaustauscher, wie etwa Polysulfonsäuren oder Poly(perfluoralkylen)sulfonsäuren (z.B. Nafion® von Du Pont) und als Beispiele homogener Katalysatoren starke anorganische oder organische Säuren, wie etwa Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Alkyl- und Tollylsulfonsäuren genannt. Werden homogene Katalysatoren eingesetzt, so sind diese im Allgemeinen in einer Folgestufe abzutrennen. Je nach gewünschter Reinheit der herzustellenden ameisensauren Formiate ist es aber gegebenenfalls auch möglich, diese im System zu belassen. In diesem Fall finden sich die sauren Katalysatoren üblicherweise in Form ihrer Salze im ameisensauren Formiat wieder. Besonders bevorzugt wird die partielle Hydrolyse in Gegenwart von Ameisensäure als sauren Katalysator durchgeführt, wodurch die Zugabe 35 eines zusätzlichen Katalysators und dessen anschließende Abtrennung beziehungsweise die eventuelle Verunreinigung der ameisensauren Formiate entfällt. Im Allgemeinen stellt man

hierzu am Rektoreingang eine Ameisensäure-Konzentration von etwa 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das vorliegende, flüssige, Wasser und MeFo enthaltende Gemisch, durch eine gezielte Zugabe von Ameisensäure beziehungsweise eines Ameisensäure enthaltenden Stroms ein.

5

Das bei der Hydrolyse einzusetzende Molverhältnis von Wasser zu MeFo beträgt vorteilhaft im Allgemeinen 0,1 zu 1 bis 10 zu 1, bevorzugt 6 zu 1 bis 3 zu 1. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, setzt man bevorzugt einen Überschuss an Wasser ein, wie beispielsweise auch aus EP-A 0 017 866 hervorgeht.

10

Das aus der partiellen Hydrolyse erhaltene Reaktionsgemisch enthält somit nicht-umgesetzten MeFo, Ameisensäure, Methanol sowie aufgrund des bevorzugten Einsatzes eines Wasser-Überschusses Wasser. Bevorzugt enthält das wässrige Reaktionsgemisch 5 bis 15 Mol-%, besonders bevorzugt 8 bis 12 Mol-% Ameisensäure, 3 bis 30 Mol-%, 15 besonders bevorzugt 6 bis 12 Mol-% MeFo und 6 bis 15 Mol-%, besonders bevorzugt 8 bis 12 Mol-% Methanol.

Verfahrensstufe (b)

20 In der Verfahrensstufe (b) wird aus dem in der Verfahrensstufe (a) erhaltenen Reaktionsgemisch MeFo und Methanol (Strom V) unter Bildung des Ameisensäure und Wasser enthaltenden Stroms destillativ abgetrennt. MeFo und Methanol können dabei prinzipiell zusammen in Form eines Stroms oder getrennt in Form eines MeFo enthaltenden Stroms und eines Methanol enthaltenden Stroms abgetrennt werden. Im 25 Allgemeinen werden MeFo und Methanol im oberen Teil der Kolonne getrennt oder zusammen entnommen. Der Ameisensäure und Wasser enthaltende Strom I wird im Allgemeinen aus dem Sumpf entnommen. Bevorzugt ist in der Verfahrensstufe (b) die gemeinsame Abtrennung eines MeFo und Methanol enthaltenden Stroms.

30 Die Auslegung und der Betrieb der Destillationskolonne sind in erster Linie abhängig von der Zusammensetzung des zugeführten Stroms sowie den gewünschten Reinheiten der beiden Produktströme und kann vom Fachmann in bekannter Art und Weise ermittelt werden.

35 Bevorzugt kann man den MeFo und Methanol enthaltenen, leichter siedenden, flüssigen Strom V in die Verfahrensstufe (a) zurückführen.

Bereitstellung des flüssigen Stromes II

In einer Verfahrensvariante kann der flüssige Strom II, enthaltend ein Metallformiat, durch

5 Verseifung erhalten werden, indem man den MeFo und Methanol umfassenden Strom V in Verfahrensstufe c) durch

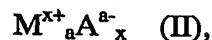
10 (i) Umsetzung mit einer basischen Verbindung mit einem pK_a -Wert der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe von ≥ 3 , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, in Gegenwart von Wasser, und
 15 (ii) destillative Abtrennung des Methanols in den Metallformiat und Wasser enthaltenden Strom II überführt.

Die einzusetzende basische Verbindung weist bevorzugt einen pK_a -Wert der

15 korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe von $\geq 3,5$, besonders bevorzugt von ≥ 9 und ganz besonders bevorzugt von ≥ 10 , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, auf. Die basische Verbindung kann anorganischer oder organischer Natur sein. Bei der basischen Verbindung kann es sich um ein Salz oder eine kovalente Verbindung handeln. Unter der korrespondierenden Säure der entsprechenden 20 Dissoziationsstufe ist dabei die durch formale Addition eines Protons (H^+) gebildete Säure zu verstehen.

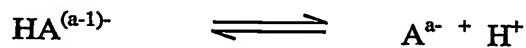
Für den Fall, dass es sich bei der basischen Verbindung um ein Salz handelt, kann dieses allgemein durch die Formel

25



in der M und x die unter (I) genannte Bedeutung besitzen und A einem anorganischen oder organischen Anion mit der Ladung "a-" entspricht, dargestellt werden. Die

30 korrespondierende Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe entspricht somit $HA^{(a-1)-}$. Die entsprechende und für den heranzuziehenden pK_a -Wert maßgebliche Dissoziationsgleichung lautet



- 15 -

Für den Fall, dass es sich bei der basischen Verbindung um eine kovalente Verbindung B handelt, lautet die für den heranzuziehenden pK_a -Wert maßgebliche Dissoziationsgleichung



Als Beispiele geeigneter basischer Verbindungen seien die Salze $M^{x+}{}_aA^{a-x}$ (II), in denen M^{x+} für ein ein- oder mehrwertiges Metallkation eines Metalls wie oben beschrieben und A^{a-} für ein Anion wie in Tabelle 1a aufgelistet steht sowie die kovalenten Verbindungen B 10 wie in Tabelle 1b aufgelistet, genannt.

Tabelle 1a: Mögliche Anionen A^{a-} geeigneter basischer Verbindungen und pK_a -Werte (gemessen bei 25°C in wässriger Lösung) der korrespondierenden Säuren der entsprechenden Dissoziationsstufen.

15

Anionen A^{a-}	korrespondierende Säure	pK_a -Wert
Hydroxid (OH^-)	Wasser (H_2O)	14,0
Carbonat (CO_3^{2-})	Hydrogencarbonat (HCO_3^-)	10,3
Hydrogencarbonat (HCO_3^-)	Kohlensäure (H_2CO_3)	6,4
Borat (BO_3^{3-})	Hydrogenborat (HBO_3^{2-})	> 14
Hydrogenborat (HBO_3^{2-})	Dihydrogenborat ($H_2BO_3^-$)	> 14
Dihydrogenborat ($H_2BO_3^-$)	Borsäure (H_3BO_3)	9,3
Phosphat (PO_4^{3-})	Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-})	12,3
Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-})	Dihydrogenphosphat ($H_2PO_4^-$)	7,2
Formiat	Ameisensäure	3,8
Acetat	Essigsäure	4,8
Propionat	Propionsäure	4,9
Oxalat ($C_2O_4^{2-}$)	Hydrogenoxalat ($HC_2O_4^-$)	4,2
2-Ethylhexanoat ($C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO^-$)	2-Ethylhexansäure ($C_4H_9-CH(C_2H_5)-COOH$)	> 4

Tabelle 1b: Mögliche kovalente Basen B als geeignete basische Verbindungen und pK_a-Werte (gemessen bei 25°C in wässriger Lösung) der korrespondierenden Säuren der entsprechenden Dissoziationsstufen.

5

kovalente Base B	korrespondierende Säure	pK _a -Wert
Ammoniak	Ammonium	9,3
Methylamin	Methylammonium	10,6
Dimethylamin	Dimethylammonium	10,7
Trimethylamin	Trimethylammonium	9,8
Ethylamin	Ethylammonium	10,7
Diethylamin	Diethylammonium	11,0
Triethylamin	Triethylammonium	10,8
Pyrrolidin	Pyrrolidinium	11,3
N-Methylpyrrolidin	N-Methylpyrrolidinium	10,3
Piperidin	Piperidinium	11,1
N-Methylpiperidin	N-Methylpiperidinium	10,1
Pyridin	Pyridinium	5,3

Bevorzugt setzt man als basische Verbindungen Lithiumhydroxid, Lithiumhydrogencarbonat, Lithiumcarbonat, Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat und/oder Ammoniak, besonders bevorzugt Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat und/oder Ammoniak und besonders bevorzugt Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid und/oder Kaliumcarbonat, insbesondere Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid ein.

15

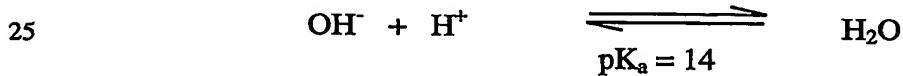
Die Art der Zugabe der basischen Verbindungen ist im Allgemeinen unwesentlich. Sie können in fester, flüssiger oder gasförmiger Form, als Reinsubstanz, als Substanzgemisch oder als Lösung zugegeben werden. Als Beispiele seien die Zugabe in Form wässriger

- 17 -

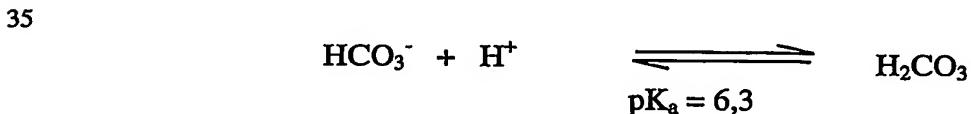
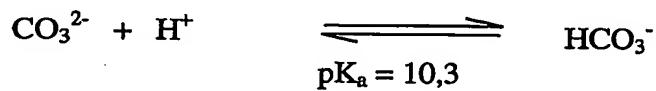
Lösungen (z.B. wässrige Lösungen der Alkalosalze oder Ammoniakwasser), in Form fester Verbindungen (z.B. Pulver der Alkalosalze), in gasförmigem Zustand (z.B. gasförmiger Ammoniak) genannt. Bevorzugt ist die Zugabe in Form ihrer wässrigen Lösungen.

5 Auch die Reihenfolge der Zugaben der Edukte ist im Allgemeinen unwesentlich. So ist es beispielsweise möglich, die basische Verbindung in fester oder flüssiger Form (z.B. als wässrige Lösung) vorzulegen und anschließend den MeFo enthaltenden Strom flüssig oder gasförmig einzutragen. Es ist ferner möglich, den MeFo enthaltenden Strom in flüssiger Form vorzulegen und anschließend die basische Verbindung zuzufügen. Des Weiteren ist
 10 es natürlich auch möglich und insbesondere bei der Durchführung eines kontinuierlich arbeitenden Verfahrens von Vorteil, den MeFo enthaltenden Strom und die basische Verbindung kontinuierlich zusammenzuführen.

Das Molverhältnis des MeFos zur basischen Verbindung ist vorteilhafterweise
 15 stöchiometrisch einzustellen, das heißt derart, dass sich entsprechend der Reaktionsstöchiometrie der zugegebene MeFo mit der zugegebenen basischen Verbindung zum entsprechenden Formiat und Wasser umsetzt. Die maßgebliche Größe hierfür ist das sogenannte Moläquivalent der basischen Verbindung, wobei hierbei alle Dissoziationsstufen, welche durch Addition von Protonen zu korrespondierenden Säuren
 20 führen, welche einen pK_a -Wert von ≥ 3 , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, aufweisen, zu berücksichtigen sind. So ist beim Einsatz von Kaliumhydroxid als basische Verbindung bevorzugt ein MeFo/Kaliumhydroxid-Molverhältnis von 1,0 zu wählen, da dies der Bildung von Kaliumformiat entspricht:



Beim Einsatz von Kaliumcarbonat als basische Verbindung ist bevorzugt ein MeFo/Kaliumcarbonat-Molverhältnis von 2,0 zu wählen, da die korrespondierende
 30 Kohlensäure zweibasig ist:



Abweichungen von der genannten stöchiometrischen Zugabe nach oben und unten sind beim erfindungsgemäßen Verfahren jedoch auch möglich. So besteht bei einem Unterschuss an basischer Verbindung die Gefahr einer unvollständigen Umsetzung des MeFos und somit die Gefahr einer Verunreinigung des destillativ abzutrennenden Methanols mit nicht-umgesetztem MeFo. Bei einem Überschuss an basischer Verbindung würde der resultierende Strom neben dem entsprechenden Formiat und dem Wasser noch die restliche basische Verbindung enthalten.

Die Menge des in der Verfahrensstufe (c) einzusetzenden Wassers kann über einen breiten Bereich variieren. Im Allgemeinen setzt man bei der Umsetzung 20 bis 90 Gew.-% und bevorzugt 40 bis 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf die zugeführte Menge an MeFo ein. Im Allgemeinen erfolgt die Zugabe des Wassers über eine wässrige Lösung der basischen Verbindung, obgleich auch die Zugabe von reinem Wasser möglich ist.

Die Umsetzung des MeFo enthaltenden Stroms in Verfahrensstufe (c) mit der genannten basischen Verbindung in Gegenwart von Wasser führt man im Allgemeinen bei einer Temperatur von 0 bis 150°C, bevorzugt von 30 bis 120°C und besonders bevorzugt von 50 bis 80°C durch. Bei der Durchführung beträgt der Druck im Allgemeinen 0,05 bis 1 MPa abs, bevorzugt 0,08 bis 0,5 MPa abs und besonders bevorzugt 0,09 bis 0,15 MPa abs.

Die Umsetzung des MeFo enthaltenden Stroms in Verfahrensstufe (c) mit der genannten basischen Verbindung in Gegenwart von Wasser ist prinzipiell unabhängig von der destillativen Abtrennung des Methanols. Die destillative Abtrennung des Methanols kann daher prinzipiell vor, zusammen mit oder nach der genannten Umsetzung erfolgen. Bevorzugt ist die destillative Abtrennung des Methanols zusammen mit oder nach der genannten Umsetzung.

Bei der destillativen Abtrennung des Methanols vor oder nach der genannten Umsetzung können für die Umsetzung prinzipiell alle Reaktionsapparate eingesetzt werden, welche für Umsetzungen in der Flüssigphase geeignet sind. Als Beispiele genannt seien Rührkessel und Strahlschlaufenreaktor. Die destillative Abtrennung des Methanols erfolgt dabei dann in einem separaten Schritt, üblicherweise in einer Destillationskolonne.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt ist die Durchführung der destillativen Abtrennung des Methanols (Verfahrensstufe (ii)) zusammen mit der

Umsetzung des MeFos mit dem Wasser und der basischen Verbindung unter Überführung in den Formiat und Wasser enthaltenden Strom II (Verfahrensstufe (i)) in einer Kolonne.

Aufgrund des gegenüber Wasser niedrigeren Siedepunkts des MeFos gibt man hierbei den

5 MeFo und Methanol enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) vorteilhafterweise unterhalb der Zugabestelle des Wassers und der basischen Verbindung zu. Da der MeFo und das Methanol in der Kolonne aufsteigt und das Wasser sowie die basische Verbindung nach unten strömen, weist die Kolonne einen, für die genannte Umsetzung geeigneten Bereich auf. Das Methanol steigt nach oben und kann über Kopf isoliert werden. Da die

10 Herstellung von MeFo im Allgemeinen durch Carbonylierung von Methanol erfolgt, ist es besonders vorteilhaft, das über Kopf isolierte Methanol als Einsatzstoff für die MeFo-Herstellung zurückzuführen, wobei das zurückzuführende Methanol bei dieser Variante durchaus auch noch restliche Mengen an MeFo enthalten kann. Somit ist es in der Gesamtbilanz lediglich erforderlich, die geringen Methanol-Verluste durch frisches

15 Methanol zu ersetzen.

Der das wässrige Formiat enthaltende Strom strömt in der Kolonne nach unten und wird als Sumpfstrom entnommen. Dabei ist es gegebenenfalls von Vorteil, einen Teil des Wassers als Seitenstrom am unteren Ende der Kolonne zu entnehmen und der Hydrolyse

20 zurückzuführen. Durch diese Maßnahme kann bereits eine höher konzentrierte wässrige Lösung des entsprechenden Formiats erhalten werden.

Die erforderliche Verweilzeit im Verseifungsteil der Kolonne kann beispielsweise durch geeignete Einbauten, wie etwa Thormann-Böden, oder gegebenenfalls durch ein externes

25 Reaktionsvolumen bereitgestellt werden. Bei Bereitstellung eines externen Reaktionsvolumens wird der zu verseifende Strom aus der Kolonne an geeigneter Stelle durch eine Seitenabzug entnommen, dem externen Reaktionsapparat zugeführt und der Kolonne an geeigneter Stelle wieder zugeführt. Beide Varianten sind als in erster Linie gleichwertig anzusehen.

30 Die Auslegung der Kolonne erfolgt in der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

In einer weiteren Alternative ist es möglich, den Metallformiat enthaltenen Strom II durch

35 Carbonylierung des entsprechenden Metallhydroxids zu gewinnen. Ein derartiges

- 20 -

Verfahren ist in der DE-A 102 37 380 beschrieben, deren Offenbarungsgehalt hiermit voll umfänglich in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird.

Die genannte Carbonylierung erweist sich insbesondere als besonders vorteilhaft, da sie

5 den Einsatz gut und einfach zugänglicher Einsatzstoffe ermöglicht und technisch einfach durchzuführen ist. So lässt sich beispielsweise gemäß A.F. Holleman, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag Berlin New York, 1985, 91. - 100. Auflage, Seite 722 Natriumformiat durch Einleiten von Kohlenmonoxid in Natronlauge bei 150 bis 170°C und einem Druck von 3 bis 4 bar und gemäß Seite 947

10 desselben Lehrbuchs Kaliumformiat durch Einwirkung von Kohlenmonoxid auf eine wässrige Lösung von Kaliumsulfat und Ätzkalk bei 230°C und 30 bar herstellen. Nach Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "FORMIC ACID, Production, Other Processes" kann Natriumformiat beispielsweise durch Einwirkung von Kohlenmonoxid auf wässrige Natronlauge bei 180°C

15 und 1,5 bis 1,8 MPa unter Einsatz eines Reaktionsturms gewonnen werden. Die wässrige Natronlauge rieselt dabei von oben nach unten, wohingegen das Kohlenmonoxid im Gegenstrom von unten nach oben strömt.

Im nächsten Verfahrensschritt zur Herstellung von ameisensauren Formiaten werden die

20 bereitgestellten Ströme I, enthaltend Ameisensäure und II, enthaltend ein Metallformiat, vermischt.

Hierbei ist die Reihenfolge der Zugabe des flüssigen Stroms I und des flüssigen Stroms II im Allgemeinen unwesentlich. Insbesondere ist es möglich und gegebenenfalls vorteilhaft,

25 den Ameisensäure enthaltenden flüssigen Strom I und/oder den Metallformiat enthaltenden flüssigen Strom II vor dem Vermischen einer Aufkonzentration an Ameisensäure bzw. Metallformiat zu unterziehen, insbesondere durch Entfernung eines Teils des vorhandenen Wassers durch Verdampfung, bevorzugt durch Abdestillieren.

30 Die konkreten Verfahrensbedingungen, insbesondere bezüglich Temperatur und Druck sowie die konkret eingesetzten Apparate zum Mischen der flüssigen Ströme I und II unterliegen grundsätzlich keinen Beschränkungen und können vom Fachmann in geeigneter Weise bestimmt werden. Nähere Ausführungen hierzu enthält die vorstehend zitierte DE-A 102 37 379.

Bevorzugt vermischt man den flüssigen Strom I und den flüssigen Strom II in einer Kolonne, zieht daraus die ameisensaures Formiat und Wasser enthaltende Sumpfflüssigkeit ab und scheidet aus der Sumpfflüssigkeit ameisensaures Formiat durch Kristallisation, Sprühgranulation, Sprühtrocknung oder Schmelzkristallisation ab und isoliert das abgeschiedene ameisensaure Formiat.

Alternativ ist jedoch möglich, das als Sumpfflüssigkeit in Form einer wässrigen Lösung erhaltene Ameisensäureformiat als solche abzufüllen, zu lagern, zu transportieren und/oder für entsprechende Formulierungen und Anwendungen einzusetzen.

10

Die Durchführung der Aufkonzentrierungsverfahren liegt im Bereich des üblichen fachmännischen Könnens und ist beispielsweise in der DE-A 102 37 379 ausführlich dargelegt.

15

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der unter Verwertung eines Kopplungsstroms aus dem MeFo-Verfahren hergestellten ameisensauren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen.

20

Ferner ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisensauren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen. Als Beispiele seien die Verwendung ameisensauren Formiate zur Konservierung und Ansäuerung von Gras, landwirtschaftlichen Pflanzen, Fisch sowie Fisch- und Fleischprodukten genannt, wie sie beispielsweise in WO 97/05783, WO 99/12435, WO 00/08929 und WO 01/19207 beschrieben sind.

25

Des Weiteren ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisensauren Formiate zur Behandlung von Bioabfällen. Die Verwendung ameisensaurer Formate zur Behandlung von Bioabfällen ist beispielsweise in WO 98/20911 beschrieben.

30

Ferner ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisensauren Formiate als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere, wie beispielsweise für Zuchtsauen, Mastschweine, Geflügel, Kälber, Kühe und Fische. Die genannte Verwendung ist beispielsweise in WO 96/35337 beschrieben.

35

Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisensauren Kaliumformiate, insbesondere von Kaliumdiformiat, als Additiv in der Tierernährung

und/oder als Wachstumsförderer für Tiere, insbesondere für Zuchtsauen und Mastschweine.

5 Als ganz besonders bevorzugte Mischungen für die bevorzugte Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ameisensauren Kaliumformiate als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere seien die folgenden zwei Zusammensetzungen genannt.

	Mischung 1 (Gew.-%)	Mischung 2 (Gew.-%)
Kaliumdiformiat	20 bis 60	60 bis 99
Natriumdiformiat/tetraformiat	20 bis 50	---
Kalziumformiat	0 bis 25	0 bis 28
Trocknungsmittel (Silicat oder Stärke)	0 bis 4	0 bis 4
Wasser	0 bis 5	0 bis 5

10 Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Kaliumdiformiats als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere in Form eines Produkts der Zusammensetzung $98,0 \pm 1$ Gew.-% Kaliumdiformiat, $1,5 \pm 1$ Gew.-% Silicat und $0,5 \pm 0,3$ Gew.-% Wasser.

15 Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung näher erläutert:

Es zeigen im Einzelnen:

Figur 1 ein vereinfachtes Fließbild einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Kaliumdiformiatsynthese, mit Esterverseifung und

20 Figur 2 ein vereinfachtes Fließbild einer besonders bevorzugten Ausführungsform, bei der das Metallformiat durch Carbonylierung gestellt wird.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform, deren vereinfachtes Verfahrensfließbild in Figur 1 dargestellt ist, gibt man über Leitung 1 MeFo sowie vom Verfahren rückgeführtes, Ameisensäure enthaltendes Wasser dem kaskadierten Hydrolysereaktor A zu. Im Allgemeinen werden die beiden Edukte vorgemischt (wie im Fließbild dargestellt) 5 oder getrennt in einem Wärmetauscher auf die gewünschte Eintrittstemperatur gebracht. Das aus der Hydrolysestufe (Verfahrensstufe (a)) stammende Reaktionsgemisch, welches nicht-umgesetzten MeFo, Wasser, Ameisensäure und Methanol enthält, wird über Leitung 2 der Kolonne B zugeführt, in der eine destillative Trennung des Reaktionsgemisches in einen MeFo und Methanol enthaltenden Kopfstrom und einen wässrige Ameisensäure 10 enthaltenden Sumpfstrom erfolgt (Verfahrensstufe (b)). Der Leitung 2 wird ein Metallformiat, Metallmethanolat, Methanol und MeFo enthaltender flüssiger Strom III aus einem Verfahren zur Herstellung von MeFo durch Carbonylierung von Methanol zugeführt. Der MeFo und Methanol enthaltende Kopfstrom V wird über Leitung 3 der Kolonne C zugeführt. Des Weiteren wird der Kolonne C oberhalb der Zulaufstelle des 15 MeFo und Methanol enthaltenden Stroms über Leitung 5 die wässrige basische Verbindung, besonders bevorzugt Kaliumhydroxidlösung, zugeführt. Alternativ oder zusätzlich zu der Zuführung über Leitung 2 wird der Kolonne C, bevorzugt etwa im mittleren Bereich derselben, ein flüssiger Strom III aus der Herstellung von MeFo zugeführt. Über Kopf von Kolonne C wird Methanol gewonnen und bevorzugt zur 20 erneuten Herstellung von MeFo durch Carbonylierung rückgeführt. Am unteren Ende der Kolonne C wird ein Teil des Wassers entnommen und über Leitung 6 zur Hydrolysestufe zurückgeführ. Als Sumpfprodukt wird eine wässrige Kaliumformiatlösung erhalten. Der die wässrige Ameisensäure enthaltende Strom I aus der Verfahrensstufe (b) wird über Leitung 7 der Kolonne E zugeführt. Über Leitung 8 wird der die wässrige Formiatlösung 25 enthaltende Strom II aus der Verfahrensstufe (c) zugeführt. Die Kolonne E wird vorteilhafterweise derart betrieben, dass als Sumpfprodukt ein aufkonzentriertes, Ameisensäure, Formiat und Wasser enthaltendes Gemisch mit einem Wassergehalt von im Allgemeinen 10 bis 40 Gew.-% erhalten wird. Ein Teil des Wassers wird der Kolonne E in Form eines Ameisensäure enthaltenden Wasser-Stroms als Kopfprodukt entnommen und 30 über Leitung 13 zur Hydrolysestufe zurückgeführ. Ein Teil des geringe Mengen an Ameisensäure enthaltenden Wasser-Stroms kann dabei optional über Leitung 12 aus dem System entnommen werden. Das Sumpfprodukt der Kolonne E wird über Leitung 9 einem zur Kristallisation geeignetem Apparat G, beispielsweise einem sogenannten Kühlscheiben-Kristaller, zugeführt. Die Kristallisation erfolgt in erster Linie durch 35 Temperaturabsenkung. Die erhaltenen Kristalle werden zusammen mit der überstehenden Lösung zur Abtrennung dem Apparat F zugeführt. Bevorzugt erfolgt die Abtrennung durch

Zentrifugation. Die abgetrennten Kristalle werden über Leitung 10 entnommen und können beispielsweise in optionalen Folgestufen getrocknet und/oder konfektioniert werden. Die erhaltene Mutterlauge wird über Leitung 11 zur Kolonne E zurückgeführt.

5 In einer anderen, besonders bevorzugten Ausführungsform, deren vereinfachtes Verfahrensfließbild in Figur 2 dargestellt ist, führt man die Verfahrensstufen (a) und (b) sowie die Herstellung des Metallformiats, bevorzugt des Kaliumformiats, und den Betrieb der Kolonnen C und E wie in der zuvor beschriebenen, besonders bevorzugten Ausführungsform durch. Der Leitung 3 wird ein flüssiger Strom III aus der Herstellung 10 von MeFo zugeführt. Der Kolonne C wird über Leitung 12 ein Metallformiat enthaltender Strom II zugeführt, der durch Carbonylierung des entsprechenden Metallhydroxids gewonnen wurde. Der, die wässrige Ameisensäure enthaltende Strom I aus der Verfahrensstufe (b) wird über Leitung 14 und der, die wässrige Metallormiatlösung enthaltende Strom II aus Kolonne C über Leitung 13 der Kolonne E zugeführt. Die 15 Kolonne E wird vorteilhafterweise derart betrieben, dass als Sumpfprodukt ein aufkonzentriertes, Ameisensäure, Metallformiat und Wasser enthaltendes Gemisch mit einem Wassergehalt von im Allgemeinen 0,5 bis 30 Gew.-% erhalten wird. Ein Teil des zugeführten Wassers wird der Kolonne E in Form eines Ameisensäure enthaltenden Wasser-Stroms als Kopfprodukt entnommen und über Leitung 19 zur Hydrolysestufe 20 zurückgeführt. Ein Teil des geringe Mengen an Ameisensäure enthaltenden Wasser-Stroms kann dabei optional über Leitung 18 aus dem System entnommen werden. Das Sumpfprodukt der Kolonne E wird über Leitung 15 einem zur Sprühgranulation, Sprühtrocknung oder Schmelzkristallisation geeignetem Apparat G zugeführt. Das erhaltene feste ameisensaure Formiat wird über Leitung 16 entnommen und kann 25 beispielsweise in optionalen Folgestufen weiter getrocknet und/oder konfektioniert werden. Das erhaltene Kondensat kann optional über Leitung 17 zur Kolonne E zurückgeführt oder aus dem System ausgeschleust werden.

Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Herstellung von ameisensauren Formiaten, wonach man

- einen flüssigen Strom I, enthaltend Ameisensäure und
- einen flüssigen Strom II, enthaltend ein Metallformiat,

10 bereitstellt und

den flüssigen Strom I mit dem flüssigen Strom II unter Erhalt des entsprechenden ameisensauren Formiats vermischt, dadurch gekennzeichnet, dass man dem flüssigen Strom I oder einem Vorläufer hiervon, dem flüssigen Strom II oder einem Vorläufer 15 hiervon oder dem Gemisch der flüssigen Ströme I und II einen flüssigen Strom III, enthaltend die nachfolgenden Komponenten mit Anteilen von jeweils > 0,1 Gew.-%:

- Metallformiat,
- Metallmethanolat,
- Methanol und
- Ameisensäuremethylester (MeFo),

20 zuführt, der in einem Verfahren zur Herstellung von MeFo durch Carbonylierung von Methanol in einem Reaktor bei einem Druck bis 50 MPa abs in Gegenwart eines Metallmethanolats als homogenem Katalysator, mit

- Entnahme des Reaktionsgemisches als Gasstrom im oberen Bereich des Reaktors und
- Entnahme eines flüssigen Seitenstroms aus dem Reaktor als Strom III oder mit
- Entnahme des Reaktionsgemisches als flüssiger Strom IV, durch
- Abtrennung von MeFo und Methanol aus Strom IV, anfällt.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man MeFo und Methanol aus dem flüssigen Strom IV destillativ in einer Kolonne durch direkte Einleitung von Wasserdampf abtrennt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den flüssigen Strom I ausgehend von MeFo erhält, wobei man
 - (a) MeFo partiell hydrolysiert und
 - 5 (b) das Reaktionsgemisch der partiellen Hydrolyse aus der Verfahrensstufe (a) destillativ in einen leichter siedenden Strom V, umfassend MeFo und Methanol und den schwerer siedenden Strom I, umfassend Ameisensäure und Wasser, auf trennt.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Wasser und MeFo in der Verfahrensstufe (a) im Molverhältnis von 0,1 zu 1 bis 10 zu 1, insbesondere im Molverhältnis von 6 zu 1 bis 3 zu 1 einsetzt.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass man den flüssigen Strom V in die Verfahrensstufe (a) zurückführt.
6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man den MeFo und Methanol umfassenden Strom V in Verfahrensstufe (c) durch
 - 20 (i) Umsetzung mit einer basischen Verbindung mit einem pK_a -Wert der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe von ≥ 3 , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, in Gegenwart von Wasser, und
 - (ii) destillative Abtrennung des Methanols in den Metallformiat und Wasser enthaltenden Strom II überführt.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verfahrensstufen (i) und (ii) gemeinsam in einer Kolonne durchführt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den Metallformiat enthaltenen Strom II durch Carbonylierung des entsprechenden Metallhydroxids gewinnt.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man den flüssigen Strom I und den flüssigen Strom II in einer Kolonne (E) vermischt, die ameisensaures Formiat und Wasser enthaltende Sumpfflüssigkeit abzieht, daraus das

ameisensaure Formiat durch Kristallisation, Sprühgranulation, Sprühtrocknung oder Schmelzkristallisation abscheidet und dieses isoliert.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als
5 ameisensaures Formiat ameisensaures Kaliumformiat, ameisensaures Natriumformiat, ameisensaures Kalziumformiat oder Gemische hiervon, Kaliumdiformiat, Natriumdiformiat, Natriumtetraformiat oder deren Gemische herstellt.

10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verfahren zur Herstellung von MeFo durch Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid in einem Reaktor, in dem der flüssige Strom III als Seitenstrom anfällt, bei einem Druck von 0,5 bis 10 MPa abs und einer Temperatur von 50 bis 150°C durchführt, bei dem man dem Reaktor einen Gasstrom entnimmt, aus dem
15 Gasstrom mitgeführtes MeFo durch Kondensation abtrennt und den verbleibenden Gasstrom vollständig oder teilweise als Kreisgasstrom zum Reaktor zurückführt, wobei man in mindestens einem Bereich des Reaktors, in dem das Gas im wesentlichen in eine Richtung strömt, eine mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit von mindestens 1 bis 20 cm/s, bevorzugt von mindestens 2 bis 10 cm/s, einstellt.

20 12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Metallmethanolat als homogenen Katalysator in der Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid in einer Konzentration von 0,01 bis 2 mol/kg flüssiges Reaktionsgemisch einsetzt und dass man als Metallmethanolat vorzugsweise
25 Kaliummethanolat einsetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Carbonylierung von Methanol zu MeFo bei einem Druck von 2 bis 4 MPa absolut und einer Temperatur von 60 bis 85°C durchführt.

30 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man ein molares Verhältnis aus der Gesamtmenge des dem Reaktor zugeführten Methanols und der Menge an frisch zugeführtem Kohlenmonoxid von 1,4 bis 3,3 : 1, bevorzugt von 2 : 1, einstellt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktor für die Herstellung von MeFo eine Blasensäule einsetzt und diese in Bezug auf die Zuführung des Methanol enthaltenden Flüssigkeitsstromes und des Kohlenmonoxid enthaltenen Gasstromes unter Gleichstromfahrweise betreibt.

5

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktor für die Herstellung von MeFo einen kaskadierten Reaktor einsetzt und bevorzugt die oberste Zone des kaskadierten Reaktors bei einer Temperatur von 80 bis 150°C betreibt.

10

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man den aus dem Reaktor entnommenen Gasstrom in einer Verstärkungskolonne in einen MeFo enthaltenden Sumpfstrom und einen Kohlenmonoxid und MeFo enthaltenden Kopfstrom auftrennt, aus dem Kopfstrom mitgeführtes MeFo durch Kondensation abtrennt und den verbleibenden Gasstrom vollständig oder teilweise als Kreisgasstrom zum Reaktor zurückführt.

15

18. Verwendung der in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 hergestellten ameisensauren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und/oder tierischen Stoffen.

20

19. Verwendung der in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 hergestellten ameisensauren Formiate zur Behandlung von Bioabfällen.

25

20. Verwendung der in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 hergestellten ameisensauren Formiaten als Additive in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere.

FIG. 1

1/2

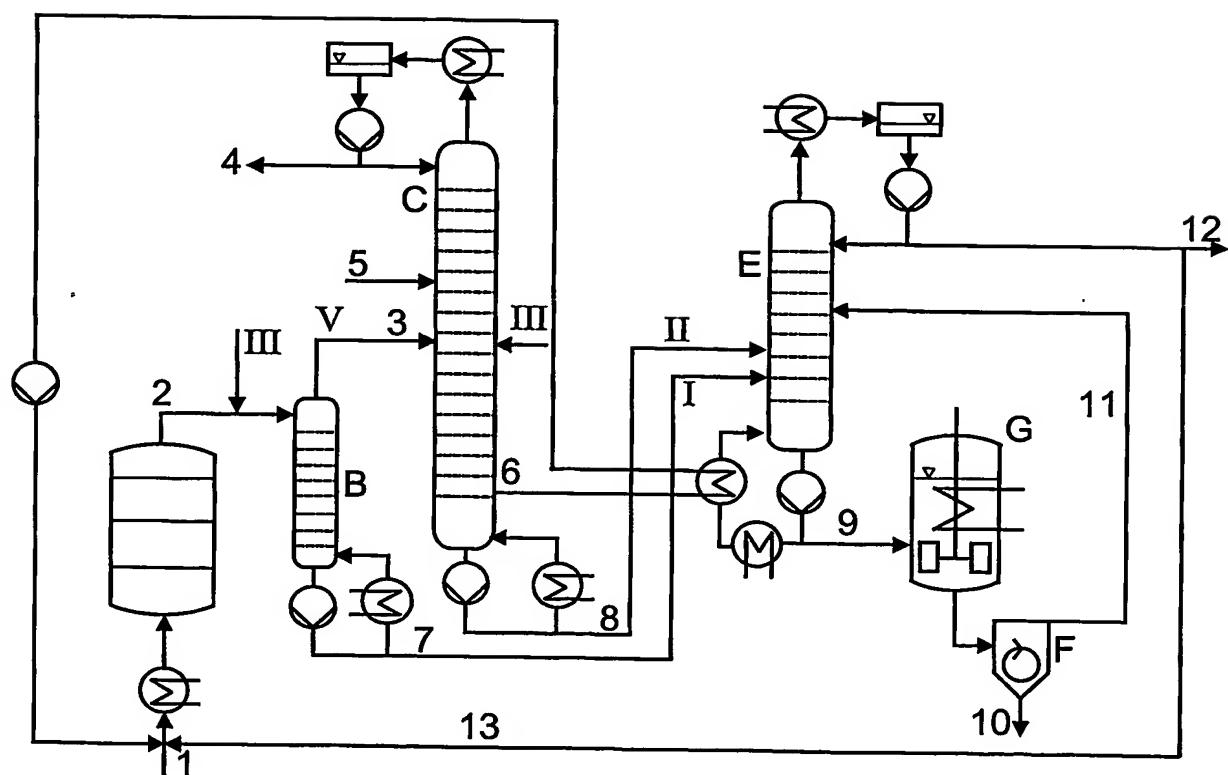
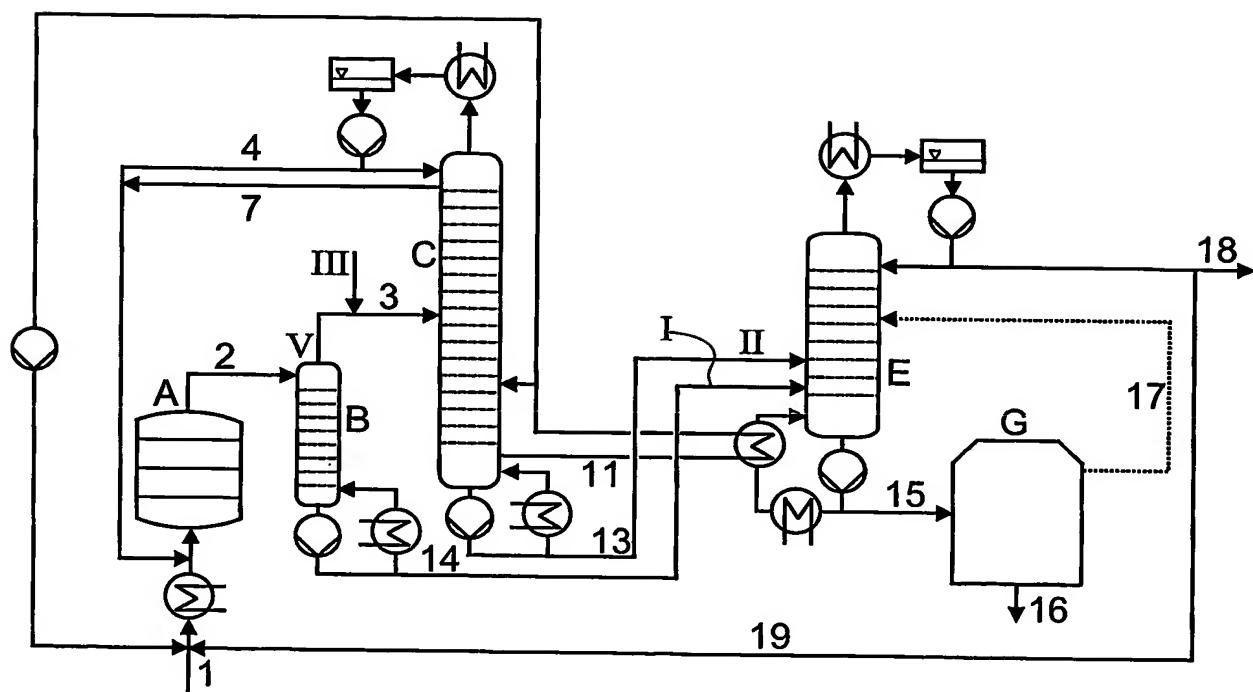


FIG.2

2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C51/09 C07C51/41 C07C53/02 C07C53/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07C A23K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/35657 A (NORSK HYDRO AS ; HJOERNEVIK LEIF (NO)) 14 November 1996 (1996-11-14) page 4, paragraph 4; claim 2; examples 1,5	1-20
A	DE 863 046 C (DEGUSSA) 15 January 1953 (1953-01-15) cited in the application page 1, line 29 - page 2, line 35; claim 1	1-20
X	WO 01/19207 A (SELMER OLSEN INGVAR ; HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); NORSK) 22 March 2001 (2001-03-22) cited in the application page 4, line 1 - line 4; claim 1; examples 3,4	18-20 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

15 October 2004

Date of mailing of the International search report

25/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Romano-Götsch, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005214

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/20911 A (OLSEN BRITT GUNHILD ; GRANLI TOM (NO); HJOERNEVIK LEIF (NO); HOEYVIK H) 22 May 1998 (1998-05-22) cited in the application page 4, paragraph 3 – paragraph 4 – sämtliche Beispiele – -----	18-20
X	US 5 935 625 A (PLOENES FRANZ ET AL) 10 August 1999 (1999-08-10) cited in the application column 3, line 22 – line 70; claim 1; example 5 -----	18-20
X	DE 26 53 448 A (BP CHEM INT LTD) 7 July 1977 (1977-07-07) page 4, line 11 – line 16 page 6, lines 3,4 – lines 16-21 -----	18-20
P,X	WO 03/040078 A (BASF AG ; SLANY MICHAEL (DE); KARL JOERN (DE); ROEPPER MICHAEL (DE); SC) 15 May 2003 (2003-05-15) page 10, lines 5-9 – lines 20-45 claims 10-12 page 7, line 1 – line 40 -----	18-20
P,X	WO 2004/022517 A (BASF AG ; BOEHLING RALF (DE); LENZ ROBERT (DE); ADAMI CHRISTOPH (DE);) 18 March 2004 (2004-03-18) page 19, line 18 – line 26; claims 13-15 page 2, line 38 – page 3, line 14 page 6, line 33 – line 41 page 9, line 43 – page 10, line 19; figure 1 -----	18-20
P,A	WO 2004/020382 A (BASF AG ; BOEHLING RALF (DE); LENZ ROBERT (DE); ADAMI CHRISTOPH (DE);) 11 March 2004 (2004-03-11) page 20, line 20 – line 45; claims 12-14 page 3, line 1 – line 28 page 11, line 25 – line 41; figure 1 -----	1-17
P,X		18-20
P,A		1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005214

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9635657	A	14-11-1996	NO	951885 A	13-11-1996
			AT	195715 T	15-09-2000
			AU	709017 B2	19-08-1999
			AU	5781796 A	29-11-1996
			BG	63776 B1	29-12-2002
			BG	102090 A	31-08-1998
			BR	9608915 A	02-03-1999
			CA	2220700 A1	14-11-1996
			CN	1187807 A , B	15-07-1998
			CZ	9703507 A3	18-03-1998
			DE	69609958 D1	28-09-2000
			DE	69609958 T2	22-03-2001
			DE	824511 T1	03-09-1998
			DK	824511 T3	08-01-2001
			EA	306 B1	29-04-1999
			EP	0824511 A1	25-02-1998
			ES	2114516 T1	01-06-1998
			GR	3034874 T3	28-02-2001
			HU	9802559 A2	01-02-1999
			JP	11504935 T	11-05-1999
			LT	97175 A , B	25-03-1998
			WO	9635657 A1	14-11-1996
			NZ	308236 A	26-02-1998
			PL	323532 A1	30-03-1998
			PT	824511 T	31-01-2001
			SK	150597 A3	06-05-1998
			US	6137005 A	24-10-2000
DE 863046	C	15-01-1953	NONE		
WO 0119207	A	22-03-2001	NO	994462 A	16-03-2001
			AT	253842 T	15-11-2003
			AU	7460400 A	17-04-2001
			DE	60006551 D1	18-12-2003
			DE	60006551 T2	23-09-2004
			DK	1211954 T3	22-03-2004
			EP	1211954 A1	12-06-2002
			WO	0119207 A1	22-03-2001
			NO	20021184 A	08-03-2002
WO 9820911	A	22-05-1998	NO	964762 A	11-05-1998
			AT	213169 T	15-02-2002
			AU	4970997 A	03-06-1998
			DE	69710498 D1	21-03-2002
			DE	69710498 T2	03-07-2003
			DK	961620 T3	27-05-2002
			EP	0961620 A1	08-12-1999
			WO	9820911 A1	22-05-1998
US 5935625	A	10-08-1999	NO	951883 A	13-11-1996
			AU	709672 B2	02-09-1999
			AU	5781696 A	29-11-1996
			BG	102089 A	31-07-1998
			BR	9608833 A	15-06-1999
			CA	2220672 A1	14-11-1996
			CN	1187759 A , B	15-07-1998
			CZ	9703506 A3	18-03-1998
			DE	825818 T1	25-06-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005214

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5935625	A		EA 406 B1 EP 1273238 A2 EP 0825818 A1 ES 2114515 T1 HU 9801943 A2 JP 11504818 T LT 97176 A ,B WO 9635337 A1 NZ 308235 A PL 323476 A1 RO 117141 B1 SK 150497 A3	24-06-1999 08-01-2003 04-03-1998 01-06-1998 30-11-1998 11-05-1999 25-03-1998 14-11-1996 29-04-1999 30-03-1998 30-11-2001 08-04-1998
DE 2653448	A	07-07-1977	GB 1505388 A CA 1066617 A1 DE 2653448 A1 FI 763155 A ,B, NL 7612828 A ,B, NO 763788 A ,B, SE 425455 B SE 7612196 A US 4220661 A AU 1963276 A BE 848712 A1 BR 7607815 A DD 127475 A5 DE 2653449 A1 DK 530276 A ,B, DK 530376 A FI 763154 A ,B, FR 2332764 A1 IE 43961 B1 IT 1203038 B JP 1145271 C JP 52070993 A JP 57035852 B JP 1188031 C JP 52110286 A JP 58011921 B LU 76270 A1 NL 7612827 A ,B, NO 763789 A ,B, SE 424805 B SE 7612195 A US 4179522 A ZA 7606293 A	30-03-1978 20-11-1979 07-07-1977 28-05-1977 01-06-1977 31-05-1977 04-10-1982 28-05-1977 02-09-1980 25-05-1978 24-05-1977 11-10-1977 28-09-1977 08-06-1977 28-05-1977 28-05-1977 28-05-1977 24-06-1977 15-07-1981 15-02-1989 12-05-1983 13-06-1977 31-07-1982 30-01-1984 16-09-1977 05-03-1983 10-07-1978 01-06-1977 31-05-1977 16-08-1982 28-05-1977 18-12-1979 30-05-1978
WO 03040078	A	15-05-2003	DE 10154715 A1 DE 10210730 A1 BR 0213869 A CA 2464762 A1 WO 03040078 A1 EP 1448505 A1	22-05-2003 25-09-2003 31-08-2004 15-05-2003 15-05-2003 25-08-2004
WO 2004022517	A	18-03-2004	DE 10237380 A1 WO 2004022517 A1	19-02-2004 18-03-2004
WO 2004020382	A	11-03-2004	DE 10237379 A1	19-02-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005214

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004020382 A	WO 2004020382	A1	11-03-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005214

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C51/09 C07C51/41 C07C53/02 C07C53/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C A23K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96/35657 A (NORSK HYDRO AS ; HJOERNEVIK LEIF (NO)) 14. November 1996 (1996-11-14) Seite 4, Absatz 4; Anspruch 2; Beispiele 1,5 -----	1-20
A	DE 863 046 C (DEGUSSA) 15. Januar 1953 (1953-01-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 29 - Seite 2, Zeile 35; Anspruch 1 -----	1-20
X	WO 01/19207 A (SELMER OLSEN INGVAR ; HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); NORSK) 22. März 2001 (2001-03-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 1 - Zeile 4; Anspruch 1; Beispiele 3,4 ----- -/-	18-20

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

15. Oktober 2004

25/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaanlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Romano-Götsch, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005214

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98/20911 A (OLSEN BRITT GUNHILD ; GRANLI TOM (NO); HJOERNEVIK LEIF (NO); HOEYVIK H) 22. Mai 1998 (1998-05-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Absatz 3 – Absatz 4 – sämtliche Beispiele – -----	18-20
X	US 5 935 625 A (PLOENES FRANZ ET AL) 10. August 1999 (1999-08-10) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 22 – Zeile 70; Anspruch 1; Beispiel 5 -----	18-20
X	DE 26 53 448 A (BP CHEM INT LTD) 7. Juli 1977 (1977-07-07) Seite 4, Zeile 11 – Zeile 16 Seite 6, Zeilen 3,4 – Zeilen 16-21 -----	18-20
P,X	WO 03/040078 A (BASF AG ; SLANY MICHAEL (DE); KARL JOERN (DE); ROEPPER MICHAEL (DE); SC) 15. Mai 2003 (2003-05-15) Seite 10, Zeilen 5-9 – Zeilen 20-45 Ansprüche 10-12 Seite 7, Zeile 1 – Zeile 40 -----	18-20
P,X	WO 2004/022517 A (BASF AG ; BOEHLING RALF (DE); LENZ ROBERT (DE); ADAMI CHRISTOPH (DE);) 18. März 2004 (2004-03-18) Seite 19, Zeile 18 – Zeile 26; Ansprüche 13-15	18-20
P,A	Seite 2, Zeile 38 – Seite 3, Zeile 14 Seite 6, Zeile 33 – Zeile 41 Seite 9, Zeile 43 – Seite 10, Zeile 19; Abbildung 1 -----	1-17
P,X	WO 2004/020382 A (BASF AG ; BOEHLING RALF (DE); LENZ ROBERT (DE); ADAMI CHRISTOPH (DE);) 11. März 2004 (2004-03-11) Seite 20, Zeile 20 – Zeile 45; Ansprüche 12-14	18-20
P,A	Seite 3, Zeile 1 – Zeile 28 Seite 11, Zeile 25 – Zeile 41; Abbildung 1 -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

FCT/EP2004/005214

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 9635657	A	14-11-1996		NO 951885 A AT 195715 T AU 709017 B2 AU 5781796 A BG 63776 B1 BG 102090 A BR 9608915 A CA 2220700 A1 CN 1187807 A ,B CZ 9703507 A3 DE 69609958 D1 DE 69609958 T2 DE 824511 T1 DK 824511 T3 EA 306 B1 EP 0824511 A1 ES 2114516 T1 GR 3034874 T3 HU 9802559 A2 JP 11504935 T LT 97175 A ,B WO 9635657 A1 NZ 308236 A PL 323532 A1 PT 824511 T SK 150597 A3 US 6137005 A		13-11-1996 15-09-2000 19-08-1999 29-11-1996 29-12-2002 31-08-1998 02-03-1999 14-11-1996 15-07-1998 18-03-1998 28-09-2000 22-03-2001 03-09-1998 08-01-2001 29-04-1999 25-02-1998 01-06-1998 28-02-2001 01-02-1999 11-05-1999 25-03-1998 14-11-1996 26-02-1998 30-03-1998 31-01-2001 06-05-1998 24-10-2000	
DE 863046	C	15-01-1953	KEINE				
WO 0119207	A	22-03-2001		NO 994462 A AT 253842 T AU 7460400 A DE 60006551 D1 DE 60006551 T2 DK 1211954 T3 EP 1211954 A1 WO 0119207 A1 NO 20021184 A		16-03-2001 15-11-2003 17-04-2001 18-12-2003 23-09-2004 22-03-2004 12-06-2002 22-03-2001 08-03-2002	
WO 9820911	A	22-05-1998		NO 964762 A AT 213169 T AU 4970997 A DE 69710498 D1 DE 69710498 T2 DK 961620 T3 EP 0961620 A1 WO 9820911 A1		11-05-1998 15-02-2002 03-06-1998 21-03-2002 03-07-2003 27-05-2002 08-12-1999 22-05-1998	
US 5935625	A	10-08-1999		NO 951883 A AU 709672 B2 AU 5781696 A BG 102089 A BR 9608833 A CA 2220672 A1 CN 1187759 A ,B CZ 9703506 A3 DE 825818 T1		13-11-1996 02-09-1999 29-11-1996 31-07-1998 15-06-1999 14-11-1996 15-07-1998 18-03-1998 25-06-1998	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005214

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5935625	A	EA 406 B1 EP 1273238 A2 EP 0825818 A1 ES 2114515 T1 HU 9801943 A2 JP 11504818 T LT 97176 A ,B WO 9635337 A1 NZ 308235 A PL 323476 A1 RO 117141 B1 SK 150497 A3	24-06-1999 08-01-2003 04-03-1998 01-06-1998 30-11-1998 11-05-1999 25-03-1998 14-11-1996 29-04-1999 30-03-1998 30-11-2001 08-04-1998
DE 2653448	A 07-07-1977	GB 1505388 A CA 1066617 A1 DE 2653448 A1 FI 763155 A ,B, NL 7612828 A ,B, NO 763788 A ,B, SE 425455 B SE 7612196 A US 4220661 A AU 1963276 A BE 848712 A1 BR 7607815 A DD 127475 A5 DE 2653449 A1 DK 530276 A ,B, DK 530376 A FI 763154 A ,B, FR 2332764 A1 IE 43961 B1 IT 1203038 B JP 1145271 C JP 52070993 A JP 57035852 B JP 1188031 C JP 52110286 A JP 58011921 B LU 76270 A1 NL 7612827 A ,B, NO 763789 A ,B, SE 424805 B SE 7612195 A US 4179522 A ZA 7606293 A	30-03-1978 20-11-1979 07-07-1977 28-05-1977 01-06-1977 31-05-1977 04-10-1982 28-05-1977 02-09-1980 25-05-1978 24-05-1977 11-10-1977 28-09-1977 08-06-1977 28-05-1977 28-05-1977 28-05-1977 24-06-1977 15-07-1981 15-02-1989 12-05-1983 13-06-1977 31-07-1982 30-01-1984 16-09-1977 05-03-1983 10-07-1978 01-06-1977 31-05-1977 16-08-1982 28-05-1977 18-12-1979 30-05-1978
WO 03040078	A 15-05-2003	DE 10154715 A1 DE 10210730 A1 BR 0213869 A CA 2464762 A1 WO 03040078 A1 EP 1448505 A1	22-05-2003 25-09-2003 31-08-2004 15-05-2003 15-05-2003 25-08-2004
WO 2004022517	A 18-03-2004	DE 10237380 A1 WO 2004022517 A1	19-02-2004 18-03-2004
WO 2004020382	A 11-03-2004	DE 10237379 A1	19-02-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005214

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004020382 A	WO 2004020382 A1		11-03-2004